



TITLE:

Molecular simulations of mineral-solution interfaces for improved description of crude oil-brine-mineral interactions(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kobayashi, Kazuya

CITATION:

Kobayashi, Kazuya. Molecular simulations of mineral-solution interfaces for improved description of crude oil-brine-mineral interactions. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20390>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	小林 和弥
論文題目	Molecular simulations of mineral-solution interfaces for improved description of crude oil-brine-mineral interactions（原油-塩水-鉱物相互作用の解明のための鉱物-溶液界面の分子シミュレーション）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は石油貯留層内にガス・薬品を圧入することで達成される石油の増進回収技術の向上を目的とし、原油・鉱物・塩水間の相互作用を分子レベルで解明することを目指して分子動力学（MD）計算に取り組んだ研究の成果をまとめたものであり、第1章（General Introduction）を含めて6章で構成されている。</p> <p>第一章では、原油・鉱物・塩水間でこれまで観察されてきた相互作用と、その相互作用が見出される pH と塩分濃度の条件について、既往研究の実験条件と実験結果をまとめている。その中で、原油・鉱物・塩水間の相互作用は pH と塩分濃度に依存し、DLVO 相互作用に加えて、水和力や Lewis 酸塩基相互作用、あるいはカチオンによる架橋などの非 DLVO 相互作用が重要であることを述べている。一方、どの相互作用が優勢となるか、あるいは塩水中のイオンのタイプ、原油の油質にどのように依存するかは未解決の問題であることを指摘している。鉱物の表面電荷は特異吸着したイオンに依存して決まることから、表面における相互作用は鉱物表面数 nm で働く短距離相互作用である。イオンや原油の性質に依存する原油・鉱物・塩水間相互作用の解明には、鉱物-溶液界面の分子スケールでの理解が重要であると考えている。</p> <p>第二章と第三章では、鉱物-溶液界面における MD 計算にもとづく分子シミュレーションの精緻化のために、簡素な構造を持つ NaCl-溶液界面系をモデル系とし、相境界での物質の振る舞いの計算精度について検討を行っている。続く第四章から第六章では、原油・塩水・鉱物間の相互作用の解明を目指して粘土鉱物である白雲母-溶液界面を MD シミュレーションによって研究している。</p> <p>第二章では、NaCl 結晶-NaCl 飽和水溶液界面の MD シミュレーションを行っている。マイクロ秒スケールの計算結果から、NaCl 結晶-NaCl 飽和水溶液界面では、Na⁺リッチなステップが存在し、それが実験的にも確認されている飽和水溶液中での NaCl 結晶表面の正電荷の原因であることを明らかにしている。さらに、NaCl の飽和濃度が計算モデルに依存する問題に関して、化学ポテンシャルの計算とマイクロ秒スケールのシミュレーションから得られた飽和濃度を比較し、Joung と Cheatham のモデル（イオンの水和自由エネルギーをよく再現するモデル）が良い結果を与えることを示し、Joung と Cheatham のモデルが非極性のイオンモデルの中で、鉱物-溶液界面の計算に用いるべき優れたモデルであると結論付けている。</p> <p>第三章では、NaCl 結晶-NaCl 飽和水溶液の高温高压での振る舞いについて、MD シミュレーションを行っている。高温高压状態での高濃度の液相と低濃度の気相の存在を判別するためにイオンと水分子の密度相関にもとづく解析を行った結果、高压時は高濃度の液相と低濃度の気相が共存し、高濃度の液相がイオンを NaCl 表面に輸送することを明らかにしている。</p> <p>第四章では、白雲母-水溶液界面での水和力と水和構造の解明のために、原子間力顕微鏡の測定システムを模擬した MD シミュレーションを行っている。この計算では、各水和層が探針に与える力を分割して計算し、白雲母表面の第一水和層が、探針を強く押し返すことを明らかにしている。また、探針-鉱物間の局所的な密度と力の関係から、探針がない状態での水和層の密度のピーク位置と力のピーク位置にずれがあることを報告し、水和層の構造の強さの違いが力の計測に影響する</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	小林 和弥
<p>ことを示唆している。とくに、この章の結果は粘土鉱物表面に吸着したイオンによる強い水和力の存在を示すものである。</p> <p>第五章では、平均力ポテンシャルの計算によって、白雲母表面の Stern 層におけるイオンの吸着位置と吸着形態を求め、それらの定量的な安定性を明らかにしている。イオンは白雲母表面上で二つの内圏錯体（cavity site と Al site）と一つの外圏錯体構造をとり、Na^+、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}がすべての形態をとる一方で、Mg^{2+}は cavity site、K^+、Rb^+、Cs^+は Al site の吸着形態をとらないことを明らかにし、イオンが取り得る吸着形態はイオンの電荷密度によって決定づけられることを示している。また、一価カチオンと二価カチオンで外圏錯体を構成する水分子の水和構造が異なり、イオンの表面からの距離に影響を与えることを明らかにしている。</p> <p>第六章では、白雲母表面に吸着したイオンが有機物吸着に与える影響を平均力ポテンシャルの計算から明らかにしている。表面の K^+ サイトに Na^+、K^+、Mg^{2+}、または Ca^{2+} を配置した白雲母表面について $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$ と $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-$ の吸着のギブズエネルギーを計算し、Ca^{2+} が脱プロトン化した油分子を強く安定化させることを明らかにしている。また、吸着したイオンが Ca^{2+} と K^+ の場合は $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-$ がカチオン架橋構造をとり、Na^+ と Mg^{2+} の場合には $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-$ は水分子を介した架橋構造をとることを明らかにしている。これらの結果は白雲母表面上の濡れ性実験や、岩石を用いた実験と整合的であり、初期飽和水中の二価カチオンの中でも特に Ca^{2+} が、低塩分濃度水攻法において重要であるとの示唆を与えている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、石油の増進回収に関連して原油-塩水-鉱物相互作用の分子レベルでの理解を目指し、鉱物-溶液界面の分子動力学シミュレーションによる解析に取り組んだ研究の成果をまとめたものであり、序論（第1章）を含めて6章で構成されている。

第2章および第3章では NaCl 結晶-水界面におけるイオンの析出および溶解挙動を、Joung と Cheatham が提案しているイオンの分極を考慮しないモデルポテンシャルを使った分子動力学シミュレーションによって調べている。NaCl の水への溶解度、結晶表面が正に帯電すること、および高温高压状態で高濃度の液相と低濃度の気相が共存することなど、実験と一致する結果を得ている。さらに、結晶表面の正電荷の原因が Na^+ リッチなステップの存在であること、超臨界水中では、主として高濃度の液相から Na^+ および Cl^- が表面に輸送されることを明らかにしている。

第4章から第6章では、白雲母-水溶液界面の分子動力学シミュレーションを行っている。第4章では、白雲母表面での水和力と水和構造の解明のため、原子間力顕微鏡 (AFM) の測定システムを模擬した分子動力学シミュレーションを行っている。白雲母表面に形成されている各水和層が探針に与える力を分割して計算し、第一水和層が探針を特に強く押し返すことを明らかにしている。また、力のピークと水和層の密度のピークにずれがあることを明らかにしている。第5章では、白雲母表面上のアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンについて、平均力ポテンシャルの計算を行うことで、イオンの吸着位置、吸着形態、および吸着状態の安定性を明らかにしている。さらに第6章では、白雲母表面に吸着したイオンが石油の成分を模擬したカルボン酸の吸着に与える影響を調べ、吸着カチオン種によるカルボン酸の吸着安定性の違いを明らかにした。また、吸着カチオン種によって脱プロトン化したカルボン酸イオンが吸着カチオンと直接結合する場合と水分子を介して結合する場合があることを明らかにしている。

以上、本論文では、白雲母-水溶液界面の分子動力学シミュレーションによって、AFM で得られる力と水和層構造の関係、アルカリおよびアルカリ土類金属イオンの吸着構造のイオン種依存性、吸着カチオン種のカルボン酸の吸着に及ぼす影響を分子レベルで解明しており、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年1月26日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容の要約したものとすることを認める。